

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 9 月 29 日 (29.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/090664 A1

- (51) 国際特許分類: **D03D 15/12**, D02G 3/04, 3/38, D03D 15/00, D06M 11/05, 15/333
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/005159
- (22) 国際出願日: 2005 年 3 月 22 日 (22.03.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2004-083149 2004 年 3 月 22 日 (22.03.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 呉羽化学工業株式会社 (KUREHA CHEMICAL INDUSTRY COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1038552 東京都中央区日本橋堀留町 1 丁目 9 番 1 1 号 Tokyo (JP).
- (71) 出願人 (中国, 日本についてのみ): オータス株式会社 (OTAS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒4430021

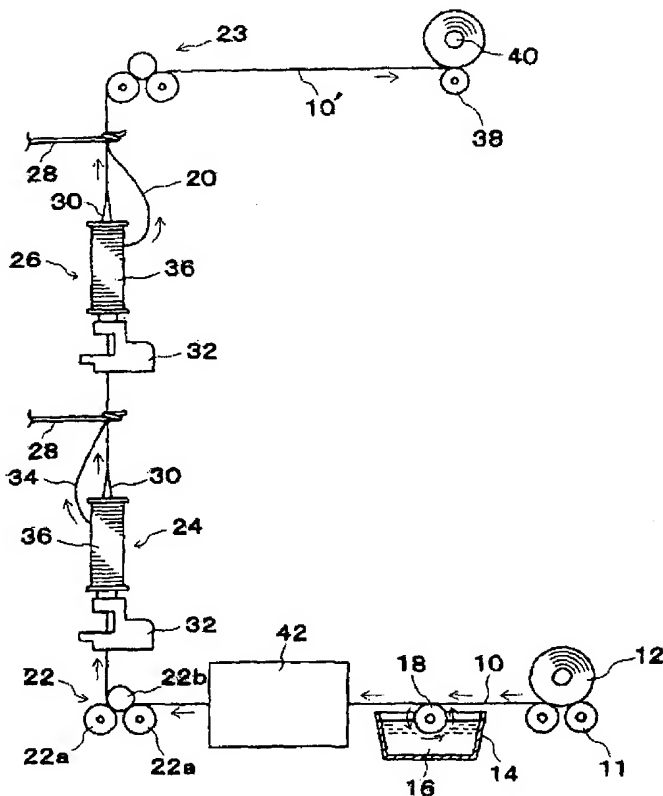
愛知県蒲郡市三谷町迫 2 番地の 9 Aichi (JP). 有限会社藤原燃系工業 (YUGENGAISYA FUJIWARA NEN-SHI KOUGYO) [JP/JP]; 〒6770015 兵庫県西脇市西脇 6 7 5 番地 Hyogo (JP). 小林 茂徳 (KOBAYASHI, Shigenori) [JP/JP]; 〒6730411 兵庫県三木市久留美 1 7 8 5 Hyogo (JP).

- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 竹内 章 (TAKEUCHI, Akira) [JP/JP]; 〒4430021 愛知県蒲郡市三谷町迫 2 番地の 9 Aichi (JP). 小林 辰男 (KOBAYASHI, Tatsuo) [JP/JP]; 〒9748686 福島県いわき市錦町落合 1 6 番地 呉羽化学工業株式会社 錦工場内 Fukushima (JP).
- (74) 代理人: 長濱 範明 (NAGAHAMA, Noriaki); 〒1040028 東京都中央区八重洲 2 - 1 0 - 1 0 ムラキビル 8 階 長濱国際特許事務所 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: SPUN ISOTROPIC PITCH-BASED CARBON FIBER YARN, COMPOSITE YARN AND WOVEN FABRIC MADE BY USING THE SAME; AND PROCESSES FOR THE PRODUCTION OF THEM

(54) 発明の名称: 等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸、それを用いた複合糸及び織物、並びにそれらの製造方法



(57) Abstract: A process for the production of a woven fabric of spun isotropic pitch-based carbon fiber yarn which comprises the step of winding a water-soluble polymer fiber on the surface of spun isotropic pitch-based carbon fiber yarn to form a composite yarn, the step of weaving the composite yarn into a composite yarn fabric, and the step of dissolving the water-soluble polymer fiber and thereby removing the polymer fiber from the composite yarn fabric to form a woven fabric of spun isotropic pitch-based carbon fiber yarn.

(57) 要約: 下記の工程を包含する等方性ピッチ系炭素繊維紡績系織物の製造方法: 等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸の表面に水溶性高分子繊維を巻き付けて複合糸を得る工程、前記複合糸を製織して複合系織物を得る工程、及び前記複合系織物から前記水溶性高分子繊維を溶解除去して等方性ピッチ系炭素繊維紡績系織物を得る工程。

WO 2005/090664 A1



(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,

BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸、それを用いた複合糸及び織物、並びにそれらの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、等方性ピッチ系炭素繊維を原料とする炭素繊維紡績糸、それを複合糸及び織物、並びにそれらの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 炭素繊維は、主に使用されているものとしてアクリル繊維(PAN繊維)を原料とするPAN系炭素繊維と、ピッチを原料とするピッチ系炭素繊維がある。このうちPAN系炭素繊維は、短繊維は引張強力の高い紡績糸が得がたいので、主に長繊維の形態で利用され、サイジング剤を含浸するだけで、高速織機を用いて織物に使用されている。しかし、その織物は性能面ではよいものの、高価であるなどの理由から用途が制限されるという問題がある。

[0003] 一方、ピッチ系炭素繊維には、異方性ピッチ系炭素繊維と等方性ピッチ系炭素繊維があり、異方性ピッチ系炭素繊維は、結晶完全性と六角網平面の繊維軸方向への高い配向構造を有するため、弾性率が高く、柔軟性が不足しているため、高速織機による製織が困難であるという問題がある。

[0004] また、等方性ピッチ系炭素繊維の場合は、一般的には、安価な生産性のよい短繊維として製造され、紡績工程において異方性ピッチ系炭素繊維と比べて弾性率が低いため短繊維同士の絡み合いは比較的よいが、単繊維の引張強度は低く、折り曲げや捻じれに対して脆く、その撚り回数も綿糸等に比べると少ないため、引張強力の高い紡績糸とならない。

[0005] 従って、高速織機による製織は、サイジング剤を含浸するだけでは、紡績糸が切断する等の不具合が生じるため困難である。そのため、従来は、やむをえず低速シャトル織機を用いて織物が製造されている。

[0006] さらに、等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸は、それを構成する短繊維端が毛羽となっているので、紡績あるいは紡織工程を通じて、ガイドやローラ等との擦れにより毛羽が

破碎され、飛散しやすく、破碎された炭素繊維の粉塵が工場内を風塵として舞い上がり、作業環境を著しく悪化させているという問題がある。

[0007] また、従来の等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸織物は、前記短繊維を紡績し、次いでその紡績糸を低速のシャトル織機を用いて製織して得られているが、一般に製織可能な強力を有する紡績糸とするために繊維数を増加させているので、太い径の紡績糸が使用されている。そのため得られる織物の可撓性が劣り、複雑な形状の部材の成形が困難であるという理由により用途が限られると言う問題がある。

[0008] このような状況の下、例えば特開2002-54039号公報(文献1)には、実質的に無燃の繊維束の外周にカチオン染料可染ポリエステルからなる補強糸を螺旋状に巻き付けた無燃糸が開示されており、その明細書中(段落0016)において「上記フィラメント糸はアルカリ水溶液に溶解されるが、水には溶解されない。従って、本発明の無燃糸は、織上がるまでの製造工程において水系の工程を自由に採用できる。」と記載されている。しかしながら、このような従来の文献に記載の方法であっても、等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸及びその織物における前述の課題を十分に解決するものではなかった。

発明の開示

[0009] 本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、本発明の目的(第一の目的)は、高速製織時における糸切れの発生が十分に防止されて高速製織が可能となり、しかも製造時における粉塵の発生が防止されて作業環境の改善も可能となる、等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸を用いた複合糸、織物及びその製造方法を提供することにある。

[0010] 本発明の他の目的(第二の目的)は、高速製織時における糸切れの発生が十分に防止されて高速製織を可能とし、しかも製造時における粉塵の発生が防止されて作業環境の改善も可能とする、等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸織物の原糸に適した等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸及びその製造方法を提供することにある。

[0011] 本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸からなる複合糸及びそれを用いた織物を得る際に、紡績糸の表面に水溶性高分子繊維を巻き付け、製織後に水溶性高分子繊維を溶解除去することに

より前記第一の目的が達成されることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0012] また、本発明者らは、等方性ピッチ系炭素繊維スライバーを紡績して得られる等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸から特定の方法によって微細炭素繊維及びその集合体を除去し、紡績糸に包含される微細炭素繊維集合体の大きさ及び数を所定値以下にすることにより前記第二の目的が達成されることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0013] 本発明の等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸織物は、等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸と、前記紡績糸の表面に巻き付けられた水溶性高分子繊維とを備える複合糸を製織してなる複合糸織物から前記水溶性高分子繊維を溶解除去してなるものである。

[0014] また、本発明の複合糸は、等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸と、前記紡績糸の表面に巻き付けられた水溶性高分子繊維とを備えるものである。

[0015] 本発明の前記織物及び複合糸においては、前記複合糸が前記紡績糸の表面に形成された糊剤層を更に備えていることが好ましく、その場合は、前記複合糸織物から前記水溶性高分子繊維と前記糊剤とを溶解除去することとなる。

[0016] また、本発明にかかる前記水溶性高分子繊維が、前記紡績糸の表面に第一の方向の撚りで隙間をもたせて巻き付けられた第一の水溶性高分子繊維と、前記紡績糸の表面に前記第一の方向と反対の第二の方向の撚りで隙間をもたせて巻き付けられた第二の水溶性高分子繊維とからなるものであることが好ましい。

[0017] さらに、本発明にかかる前記水溶性高分子繊維が水溶性ビニロン繊維であることがより好ましい。

[0018] また、本発明の前記織物及び複合糸に用いる前記等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸が、

(i)該紡績糸に包含される微細炭素繊維集合体の最大直径が該紡績糸の地糸の平均直径の3.0倍以下で且つ最大長さが10mm以下のものであることが好ましく、

(ii)該紡績糸に包含される最大直径が前記紡績糸の地糸の平均直径の1.5〜3.0倍で且つ最大長さが3〜10mmである微細炭素繊維集合体の存在率が3個/10m以下のものであることがより好ましい。

[0019] 本発明の等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸織物の製造方法は、下記の工程：

等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸の表面に水溶性高分子繊維を巻き付けて複合糸を得る工程、

前記複合糸を製織して複合糸織物を得る工程、及び

前記複合糸織物から前記水溶性高分子繊維を溶解除去して等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸織物を得る工程、
を包含する方法である。

[0020] 本発明の前記織物の製造方法においては、前記紡績糸の表面に糊剤水溶液を付与した後に乾燥させて糊剤層を形成する工程を更に包含していることが好ましく、その場合、前記等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸織物を得る工程において前記複合糸織物から前記水溶性高分子繊維と前記糊剤とを溶解除去することとなる。

[0021] また、本発明の方法における前記複合糸を得る工程が、前記紡績糸の表面に第一の方向の撚りで隙間をもたせて第一の水溶性高分子繊維を巻き付ける工程と、前記紡績糸の表面に前記第一の方向と反対の第二の方向の撚りで隙間をもたせて第二の水溶性高分子繊維を巻き付ける工程とを包含することが好ましい。

[0022] さらに、本発明にかかる前記水溶性高分子繊維が水溶性ビニロン繊維であることがより好ましい。

[0023] また、本発明の前記織物の製造方法においては、前記等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸から微細炭素繊維及びその集合体を除去する除去工程を更に包含していることが好ましく、それによって、

(i)該紡績糸に包含される微細炭素繊維集合体の最大直径が該紡績糸の地糸の平均直径の3.0倍以下で且つ最大長さが10mm以下の等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸を得ることが好ましく、

(ii)該紡績糸に包含される最大直径が前記紡績糸の地糸の平均直径の1.5〜3.0倍で且つ最大長さが3〜10mmである微細炭素繊維集合体の存在率が3個／10m以下の等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸を得ることがより好ましい。

[0024] さらに、本発明の前記織物の製造方法においては、前記除去工程が、下記の(a)〜(d)：

(a) 紡績糸の送り速度以上の周速度で、紡績糸の進行方向と同じ方向に回転するロ

ーラに紡績糸を接触させる方法、

(b) 紡績糸に空気流を吹き付ける方法、

(c) 紡績糸を水洗する方法、及び

(d) 紡績糸に超音波をかけながら水洗する方法、

からなる群から選択される少なくとも一つの方法であることが好ましい。

[0025] 本発明の等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸は、該紡績糸に包含される微細炭素繊維集合体の最大直径が該紡績糸の地糸の平均直径の3.0倍以下で且つ最大長さが10mm以下のものである。

[0026] 本発明の前記紡績糸としては、該紡績糸に包含される最大直径が前記紡績糸の地糸の平均直径の1.5〜3.0倍で且つ最大長さが3〜10mmである微細炭素繊維集合体の存在率が3個/10m以下のものであることがより好ましい。

[0027] 本発明の等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸の製造方法は、等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸から下記の(a)〜(d)：

(a) 紡績糸の送り速度以上の周速度で、紡績糸の進行方向と同じ方向に回転するローラに紡績糸を接触させる方法、

(b) 紡績糸に空気流を吹き付ける方法、

(c) 紡績糸を水洗する方法、

(d) 紡績糸に超音波をかけながら水洗する方法、

からなる群から選択される少なくとも一つの方法で微細炭素繊維及びその集合体を除去し、該紡績糸に包含される微細炭素繊維集合体の最大直径が該紡績糸の地糸の平均直径の3.0倍以下で且つ最大長さが10mm以下のものを得る方法である。

[0028] 本発明の前記紡績糸の製造方法においては、得られる等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸が、該紡績糸に包含される最大直径が前記紡績糸の地糸の平均直径の1.5〜3.0倍で且つ最大長さが3〜10mmである微細炭素繊維集合体の存在率が3個/10m以下のものであることがより好ましい。

図面の簡単な説明

[0029] [図1]図1は、本発明の織物用複合糸の製造に用いられる装置の概略側面図である。

[図2]図2は、糊剤の点滴方法を示す概略側面図である。

[図3]図3は、糊剤の塗布(噴霧スプレー)方法を示す概略側面図である。

[図4]図4は、微細炭素繊維及びその集合体を空気流除去する方法を示す概略側面図である。

[図5]図5は、微細炭素繊維及びその集合体を水洗及び空気流により除去する方法を示す概略側面図である。

[図6]図6は、微細炭素繊維及びその集合体を超音波を用いた水洗及び空気流により除去する方法を示す概略側面図である。

発明を実施するための最良の形態

[0030] 以下、本発明をその好適な実施形態に即して詳細に説明する。

[0031] 先ず、本発明の等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸について説明する。すなわち、本発明の等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸は、その紡績糸に包含される微細炭素繊維集合体の最大直径が該紡績糸の地糸の平均直径の3.0倍以下(より好ましくは2.0倍以下)で且つ最大長さが10mm以下(より好ましくは7mm以下、特に好ましくは5mm以下)のものである。

[0032] 本発明の等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸に含まれる微細炭素繊維集合体の大きさは小さく且つその数は少ないほど、糸切れ回数が少なく、粉塵量も少なくなる。最大直径が地糸の平均直径の3.0倍を超えるような大きさの微細炭素繊維集合体や、最大長さが10mmを超えるような大きさの微細炭素繊維集合体が包含される等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸を用いると、製織時に粉塵も多くなり作業環境が悪化し、さらに糸切れが頻繁に発生するようになる。また、織物において微細炭素繊維集合体が多いと、織物の見栄えが悪くなり、織物の厚さ斑及び目付け斑になる。

[0033] 本発明の前記紡績糸としては、該紡績糸に包含される最大直径が前記紡績糸の地糸の平均直径の1.5〜3.0倍で且つ最大長さが3〜10mmである微細炭素繊維集合体の存在率が3個/10m以下のものであることがより好ましい。

[0034] このような微細炭素繊維集合体の存在率が3個/10mを超えると、製織時に粉塵も多くなり作業環境が悪化し、さらに糸切れが発生しやすくなる傾向にある。

[0035] なお、このような微細炭素繊維集合体は一般的にネップと呼ばれており、主として

微細炭素繊維屑、毛羽等が絡まり合っ地糸の中に入ったもの、及び地糸の表面に付着したものをいい、織物に作られてからはっきりと粒状に認められるもの及び繊維が地糸に対して平行でなく絡まり合っている節が含まれる。

[0036] また、前述のように、かかる微細炭素繊維集合体の大きさが特定の大きさを超えたり、その数が特定の数を超えると、製織の途中で織機の停止が頻繁に生じたり、糸切れが生じる傾向にあるが、その理由としては本発明者らは以下のように推察する。

[0037] すなわち、先ず、それらの原因は、粉塵発生については、前記微細炭素繊維集合体の一部がその上に巻き付けられた水溶性高分子繊維の間隙から毛羽状に飛び出し、高速織機による製織の際に織機のガイドやローラ等に接触して破碎され、飛散することによると思われる。次に、高速製織の途中で織機の停止が頻繁に生じるのは、一つは前記炭素繊維複糸の切断によるもので、その原因は節状の前記微細炭素繊維集合体の部分が織機のガイドやローラ等に衝突した時の衝撃による糸切れと思われる。もう一つは前記炭素繊維糸の切断はなく停止するもので、それは、前記破碎され、飛散する微細炭素繊維の粉塵が織機の露出した電気回路に接触して生じる短絡による緊急停止と思われる。

[0038] また、本発明において用いる微細炭素繊維集合体の大きさ及び数の値は、以下の方法によって測定した値である。すなわち、紡績糸の繊維方向に垂直な方向の微細炭素繊維集合体の寸法をノギスで測定し、最大の値を最大直径とする。また、紡績糸の繊維方向に平行な方向の微細炭素繊維集合体の寸法(長さ)をノギスで測定し、最大の値を最大長さとする。そして、撚りがかけられ乾燥状態の長さ10mの前記紡績糸について、最大直径が地糸の平均直径の3.0倍を超過又は最大長さが10mm超過の微細炭素繊維集合体の数を数える。

[0039] 本発明の等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸における地糸の太さ(繊維度)は特に制限されないが、以下に詳述するように紡績糸の表面に水溶性高分子繊維巻き付けることによって、1000m当たりの重量(tex)が890(8000デニール)以下の等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸を用いてはじめて高速のレピア織機等を用いて製織することが可能となることから、地糸の太さは30tex(270デニール)〜890(8000デニール)程度であることが好ましい。

[0040] 次に、本発明の等方性ピッチ系炭素繊維紡績系の製造方法について説明する。
すなわち、本発明の等方性ピッチ系炭素繊維紡績系の製造方法は、等方性ピッチ系炭素繊維紡績系から下記の(a)～(d)：

(a) 紡績系の送り速度以上の周速度で、紡績系の進行方向と同じ方向に回転するローラに紡績系を接触させる方法、

(b) 紡績系に空気流を吹き付ける方法、

(c) 紡績系を水洗する方法、

(d) 紡績系に超音波をかけながら水洗する方法、

からなる群から選択される少なくとも一つの方法で微細炭素繊維及びその集合体を除去し(除去工程)、前述の本発明の等方性ピッチ系炭素繊維紡績系を得る方法である。

[0041] 本発明においてかかる除去工程に供する等方性ピッチ系炭素繊維紡績系の製造方法は、特に制限されないが、例えば特開昭62-33823号公報に記載の方法により先ずはマット状の等方性ピッチ系炭素繊維とし、次いでそれに以下の梳綿処理、練条処理及び精紡処理を施す方法が好適に採用される。

[0042] すなわち、先ず、ピッチ系短繊維の紡糸方法には、遠心力を利用してノズルから熔融ピッチを出す遠心法(回転紡糸法)、熔融ピッチを高温高速の空気とともに吹き出すメルトブロー法、メルトブロー法の高温高速空気を渦巻状とし、その旋回流で延伸する渦流法、エアサッカーノズルに繊維を吸引して延伸し、その出口以降で集綿するエアサッカー法等があるが、これらのいずれかの方法によって得られた束状ピッチ繊維およびマット状ピッチ繊維も使用することができる。

[0043] そして、特開昭62-33823号公報に記載の方法においては、生産効率の観点から回転軸が水平な遠心紡糸機による熔融紡糸方法が採用され、コンベアベルト(ピッチ系繊維堆積面と逆側から吸引可能な通気性を有するものが好ましい)上に堆積されたマット状ピッチ繊維は、次いで常法により、不融化及び熱処理を受けて炭素繊維化される。

[0044] このような不融化は、例えば NO_2 、 SO_2 、オゾン等の酸化性ガスを含む空気雰囲気中、100～400℃に加熱することにより行われる。また、熱処理は、非酸化性雰囲気

中、700～3000℃、好ましくは900～2500℃に加熱することにより行われる。この熱処理は、紡績糸とする前の状態で行っても、紡績糸とした後の状態で行っても良い。

[0045] 通常、700～1000℃の熱処理は前記マットの状態で行われ、それより高温度の熱処理は一旦700～1000℃の熱処理を施したマット状等方性ピッチ系炭素繊維を梳綿処理して得られたスライバーの状態で行われる。

[0046] このようにして形成される700～1000℃の熱処理された等方性ピッチ系炭素繊維マットの寸法(必要に応じて厚さ・幅の調整後)は、例えば、単繊維径5～20 μm 、目付0.1～0.6 kg/m^2 、厚さ5～30mm、幅100～850mm、長さ100m以上であり、必要に応じて次の梳綿処理に備えてロール状に巻き上げて保存してもよいし、折り畳んで保存してもよい。

[0047] 上述のようにしてコンベアベルト上に形成された等方性ピッチ系炭素繊維マットは、必要に応じて一對のローラ間に通すことにより厚み・幅の微調整を行った後、梳綿処理にかけられる。

[0048] 梳綿機としては、マット状等方性ピッチ系炭素繊維処理用に広幅に改良された梳綿機(広幅ギル)が好ましく採用され、その基本構成は、等方性ピッチ系炭素繊維マットの進行方向に配置されたバックローラとフロントローラの間に、オイル噴霧装置と多数の金属植針列の対をマット上下に配したフォーラとを配置してなる。コンベアベルトにより供給された等方性ピッチ系炭素繊維マットに対して、バックローラからフロントローラへと送通される間に梳綿処理を容易にするための油剤が例えば1.8～2.0質量%程度の割合で噴霧展着され、更にフォーラの多数の植針列対の適時のマットへの挿入による梳綿処理(梳り)を受け、繊維方向が引き揃えられる。同時に、バックローラより大なる周速で回転されるフロントローラとバックローラとの周速比により、等方性ピッチ系炭素繊維は延伸される。

[0049] 梳綿機において延伸・梳綿処理を受けて、そのフロントローラを出た等方性ピッチ系炭素繊維は、繊維方向配列が向上したスライバーとなっており、必要に応じて分条されたのち、円筒状にコイラに巻き取られる。

[0050] 得られた等方性ピッチ系炭素繊維スライバーには、練条機による練条処理(複数のスライバーを合条(ダブリング)しつつ延伸(ドラフティング)して繊維配列性及び均質

性の一層向上したスライバーを得る処理に付される。

- [0051] 例えば練条機において、コイラから抜き取った粗巻き状態のスライバー2本が、クリルガイド、スライバーガイドに沿って送られる過程で合条され、バックローラとフロントローラ間での延伸、フォーラによる再度の梳りを受けた後、配列性の向上したスライバーが製品ケースへと送られる。
- [0052] 通常、精紡工程において紡績糸を形成するためには、それに適した太さおよび繊維配列性の等方性ピッチ系炭素繊維スライバーを得るために、上記の練条処理は複数回行われる。
- [0053] 次いで、精紡に適した太さ及び繊維配列性の等方性ピッチ系炭素繊維スライバーは精紡機(リング精紡機)により延伸ならびに加撚(一次撚り)を受けて、片撚り糸(単糸)が得られボビンに巻き取られる。
- [0054] 得られた片撚り糸(単糸)は、必要に応じて、撚糸機により、複数本の片撚り糸が合糸され加撚(二次撚り)されて、もろ撚り糸(双糸)が得られる。本発明においては、等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸は、片撚り糸(単糸)でも、もろ撚り糸(双糸)でもどちらでも使用できる。
- [0055] このような通常の方法で製造される等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸においてはある程度大きな微細炭素繊維集合体の発生は避けられず、いずれの紡績糸も、最大直径が紡績糸の地糸の平均直径の3.0倍を超え且つ最大長さが10mmを超える微細炭素繊維集合体を含むものである。
- [0056] 次いで、本発明の等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸の製造方法においては、上述の等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸から前記の(a)～(d)からなる群から選択される少なくとも一つの方法で微細炭素繊維及びその集合体が除去される。
- [0057] 前記(a)の方法としては、例えば、後で詳述する図1に示すように、糊剤水溶液16の中に部分的に浸漬されて紡績糸10が引き出される速度以上の周速度で、紡績糸10の進行方向と同じ方向に回転するタッチローラ18の上部表面に紡績糸を接触させる方法が挙げられる。
- [0058] 前記糊剤水溶液を含侵するのに、等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸10を糊剤水溶液中に潜らせて含侵する(どぶ漬け)と、過剰の糊剤水溶液を絞り取る際にガイド又

はローラに擦られると紡績糸10の毛羽及び前記紡績糸の表面に付着するか又はその中に含まれる微細炭素繊維がガイド又はローラとの接触部に蓄積してしだいに塊を形成し、その塊が紡績糸10の表面に食い込んだまま次の工程に運ばれるとその部分が微細炭素繊維集合体となったり、紡績糸10の毛羽及び前記紡績糸の表面に付着した微細炭素繊維が脱落し、液中で塊となって紡績糸10の表面に再付着し、紡績糸10の微細炭素繊維集合体となる傾向にある。そのため、等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸10に対して、糊剤水溶液面より上のローラ18表面に皮膜状になった糊剤水溶液に接触させて糊剤水溶液を含侵せしめることが好ましい。

[0059] また、タッチローラ18の周速度を、等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸10の引き出される速度より遅い速度にすると、紡績糸10の毛羽及び前記紡績糸の表面に付着するか又はその中に含まれる微細炭素繊維が紡績糸10とタッチローラ18との間に蓄積してしだいに塊を形成し、その塊が紡績糸10の表面に食い込んだまま次の工程に運ばれて、その部分が微細炭素繊維集合体になる傾向にある。そのため、紡績糸10の表面に付着するか又はその中に含まれる微細炭素繊維を除去するために、タッチローラ18の周速度を、紡績糸10の引き出される速度以上の速度にすることが必要である。このようなタッチローラ18の周速度は1〜200m/秒程度が好ましく、紡績糸10の送り速度は1〜100m/秒程度が好ましい。

[0060] 前記(b)の方法としては、例えば、図4に示すように紡績糸10にノズル(エアーフラッシュ)51より圧縮空気を吹き付ける方法が挙げられる。このような空気の線速は10〜40m/秒程度が好ましく、紡績糸10の送り速度は1〜50m/秒程度が好ましい。

[0061] 前記(c)の方法としては、例えば、図5に示すように紡績糸10を水槽52中に潜らせた後、必要に応じてノズル51より圧縮空気をふきつけた後に乾燥機42で乾燥する方法が挙げられる。この方法における水槽内滞留時間は5〜30秒程度が好ましく、紡績糸10の送り速度は1〜50m/秒程度が好ましい。

[0062] 前記(d)の方法としては、例えば図6に示すように紡績糸10を水槽52中に潜らせながら超音波発生器53から超音波を照射した後、必要に応じてノズル51より圧縮空気をふきつけた後に乾燥機42で乾燥する方法が挙げられる。この方法における超音波の周波数は28〜170kHz程度が好ましく、水槽内滞留時間は5〜30秒程度が好

ましく、紡績糸10の送り速度は1ー50m／秒程度が好ましい。

- [0063] 本発明においては、上述の除去工程によって微細炭素繊維及びその集合体が除去されることによって、微細炭素繊維集合体の大きさが限定された前述の本発明の等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸がはじめて得られるようになる。そして、このようにして得られた本発明の等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸はそのままでは高速製織することができず、等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸の表面に水溶性高分子繊維を巻き付けて以下に詳述する複合糸とする必要がある。
- [0064] 以下、本発明の複合糸について説明する。すなわち、本発明の複合糸は、等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸と、前記紡績糸の表面に巻き付けられた水溶性高分子繊維とを備えるものである。このように紡績糸の表面に水溶性高分子繊維を巻き付けて両者を複合化することにより、繊維の柔軟性を保持したまま繊維相互の抱合力が向上し、それに伴って複合糸の強度が向上すると共に、毛羽立ちが抑えられ。そのため、本発明の複合糸を用いる場合は、高速製織時に糸切れを生じることなく、高速織機の緊急停止を伴うことなく製織が可能となり、さらに製織時における粉塵の発生が十分に防止される。
- [0065] また、紡績糸として前述の本発明の等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸を用いることが好ましく、かかる複合糸を用いて得られる織物は、微細炭素繊維集合体の大きさが小さく且つその数が少ないため、外観に優れた、目付け斑及び厚さ斑が少ない織物となる。
- [0066] 本発明においては、このように等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸を用いることにより、その上に水溶性高分子繊維を容易に均一に巻き付けることができ、且つ、紡織工程においてガイドやローラーに擦られてもずれることはない。それは、等方性ピッチ系炭素繊維の表面の性状と紡績糸の表面の適度の毛羽立ちとの相乗効果によるものと本発明者らは推察する。
- [0067] 本発明にかかる水溶性高分子繊維としては、製織する際に紡績糸の強度を向上せしめることができ且つ製織後に溶解除去できるものであればよく、特に限定されないが、水溶性ビニロン繊維が特に好ましい。
- [0068] 本発明にかかる水溶性高分子繊維の太さ(織度)は特に制限されないが、30ー30

Odtex程度であることが好ましい。また、本発明にかかる水溶性高分子繊維は、マルチフィラメント、モノフィラメント又は紡績糸のいずれでもよい。

[0069] 前記紡績糸のm当たりに対する水溶性高分子繊維の巻き付け数は、通常80〜3000回、好ましくは200〜2500回、更に好ましくは500〜1800回である。

[0070] さらに、本発明においては、前記水溶性高分子繊維として、前記紡績糸の表面に第一の方向の撚りで隙間をもたせて巻き付けられた第一の水溶性高分子繊維と、前記紡績糸の表面に前記第一の方向と反対の第二の方向の撚りで隙間をもたせて巻き付けられた第二の水溶性高分子繊維とを備えていることが好ましい。このような水溶性高分子繊維を用いて得られる複合糸は、微細炭素繊維集合体による節が小さく且つ少なく、引張強力が更に向上すると共に、第一の水溶性高分子繊維による糸形状の変形が解消されて、ポビンから引き出された時に柔軟性が保持され且つほぼ真っ直ぐな形態になる。そのため、特に矯正する必要のない、十分に高い引張強力を具備した取り扱いがより容易な複合糸が得られると共に、紡績糸と織機のガイド及びローラ等との接触が極めて少なくなることにより等方性ピッチ系炭素繊維の粉塵の発生がより確実に防止される傾向にある。

[0071] 前記紡績糸のm当たりに対する第一及び第二の水溶性高分子繊維の巻き付け数は、どちらも通常80〜3000回、好ましくは200〜2500回、更に好ましくは500〜1800回である。

[0072] なお、等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸が外側から目視で見えなくなるまで、きつりと隙間なく、前記水溶性高分子繊維を巻き付けると、得られる複合糸が固くなり、製織性が悪くなる傾向にある。そのため、前記水溶性高分子繊維を巻き付ける際には、得られる複合糸の柔軟性があり、その後の製織性を妨げない程度に隙間をあけることが好ましい。

[0073] また、本発明においては、前記紡績糸の表面に形成された糊剤層を更に備えていることが好ましい。このような糊剤層を介して紡績糸の表面に水溶性高分子繊維を巻き付ける場合、糊剤層を介さない場合と比較して前記紡績糸の毛羽立ちが更に抑えられ、紡織工程において前記等方性ピッチ系炭素繊維の粉塵の発生をより確実に抑えることができ、更に、静電気の発生が防止され、得られる織物の平滑性及び柔軟性

がより向上する傾向にある。

- [0074] このような糊剤層を得るために用いる糊剤水溶液の組成としては、ポリビニルアルコール水溶液、メチルセルロース水溶液、エチルセルロース水溶液、メチルエチルセルロース水溶液、ポリアクリルアミド水溶液、デンプン水溶液等が挙げられ、前記紡績糸の毛羽立ちを抑えるのに優れているという観点からポリビニルアルコール70〜90質量%、アクリル系樹脂1〜10質量%、浸透剤1〜5質量%、ワックス系油剤1〜10質量%及び水1〜5質量%を含有するものが好ましい。
- [0075] また、前記紡績糸に対するこのような糊剤の付与量は、特に制限されないが、前記紡績糸100質量部に対して0.1〜10質量部(固形分換算)程度が好ましい。
- [0076] 次に、前記本発明の複合糸の製造方法について説明する。すなわち、本発明においては、前記等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸の表面に前記水溶性高分子繊維を巻き付けて複合糸を得る。このように前記紡績糸の表面に前記水溶性高分子繊維を巻き付ける具体的な方法は特に制限されないが、例えば図1に示す装置を用いて好適に実施される。
- [0077] 図1は、本発明の複合糸の製造に用いられる装置の好適な1例を示す。先ず、チーズ12に巻き取られた等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸10は、一對の巻き戻しローラ11の上に載せられ巻き戻される。糊剤槽14には糊剤水溶液16が満たされており、チーズ12から引き出された紡績糸10は、糊剤水溶液16の中に部分的に浸漬されて回転するタッチローラ18の上部表面に接触して引き出されるので、紡績糸10の表面には糊剤水溶液が含浸される(タッチローラ法)。
- [0078] なお、前記糊剤水溶液を前記紡績糸に含浸する方法として、図1に示すようなタッチローラ法以外に、図2に示すような点滴法や、図3に示すような噴霧法(スプレー法)、あるいはこれら2種以上を組み合わせた方法を用いることができるが、前記糊剤水溶液をより均一に容易に含浸できる点からタッチローラ法が特に好ましい。なお、図2において、61は糊剤タンク、62は滴下量調整バルブ、63は糊剤水溶液回収器を示す。また、図3において、61は糊剤タンク、63は糊剤水溶液回収器、64はポンプ、65はスプレー量調整バルブ、66はスプレーノズルを示す。また、噴霧法(スプレー法)及び点滴法による糊剤水溶液の含浸は、予め等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸10か

ら前述の方法によって微細炭素繊維及びその集合体を除去し、乾燥させた後に行うことが好ましい。

[0079] 次いで、図1に示す装置においては、糊剤水溶液が含浸された炭素繊維紡績糸10は、乾燥装置42に引き込まれ、この乾燥装置42を通過する間に紡績糸10に含浸された糊剤水溶液の水分が除去される。

[0080] また、テンションローラ22は、所定の間隔を隔てて横に並べられた一对の駆動ローラ22a、22aと、その上に載せられたウェイトローラ22bとで構成されている。

[0081] テンションローラ22の上には、第1の巻き付け装置24及び第2の巻き付け装置26が直列に設置されており、テンションローラ22から引き出された等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸10が貫通している。この第1の巻き付け装置24及び第2の巻き付け装置26は共に、スネイルワイヤ28とスピンドル30とスピンドル駆動モータ32とで構成されている。スネイルワイヤ28は、その先端を渦巻き状に加工し、形成された円形空間の中心を紡績糸10が貫通する。

[0082] 一方、スピンドル30には水溶性高分子繊維34が巻き取られたボビン36が嵌められ、スピンドル30が所望の回転数で回転するので、ボビン36から引き出された水溶性高分子繊維34は、スネイルワイヤ28の円形空間の内周を回転し、円形空間の中心を通過する紡績糸10に巻き付けられる。第1の巻き付け装置24と第2の巻き付け装置26の構成は同じであるので、巻き付けの方向が異なるだけで、その作動は全く同じである。

[0083] 本発明においては、第1の巻き付け装置24及び第2の巻き付け装置26の少なくとも一方の巻き付け装置により、水溶性高分子繊維が等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸10の表面上に巻き付けられる。

[0084] 両方の巻き付け装置を用いる場合は、第1の巻き付け装置24により右巻き方向又は左巻き方向で、第1の水溶性高分子繊維34が巻き付けられ、第2の巻き付け装置26により、第1の水溶性高分子繊維34と反対の巻き付け方向で、第2の水溶性高分子繊維20が巻き付けられる。必要に応じて、更にその上に水溶性高分子繊維を巻き付けてもよい。第1の水溶性高分子繊維34と第2の水溶性高分子繊維20の巻き付け回数は同数にするのが、巻き付け方向による癖が解消する観点から好ましい。

- [0085] 次いで、等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸の表面に水溶性高分子繊維が巻き付けられた複合糸10'は、上部テンションローラ23を通り、巻き取りローラ38に接触して回転する木管40に巻き取られる。
- [0086] 次に、本発明の等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸織物及びその製造方法について説明する。すなわち、本発明の等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸織物は、前記本発明の複合糸を製織してなる複合糸織物から前記水溶性高分子繊維を溶解除去してなるものである。
- [0087] また、本発明の等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸織物の製造方法は、前述の複合糸を得る工程と共に、
前記複合糸を製織して複合糸織物を得る工程、及び
前記複合糸織物から前記水溶性高分子繊維を溶解除去して等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸織物を得る工程、
を包含する方法である。
- [0088] このような本発明の前記織物の製造方法においては、図1〜図3に示すように前記紡績糸の表面に糊剤水溶液を付与した後に乾燥させて糊剤層を形成する工程を更に包含していることが好ましく、その場合、得られる複合糸織物から前記水溶性高分子繊維と前記糊剤とを溶解除去することとなる。
- [0089] 本発明において前記複合糸を製織する具体的な方法は特に制限されず、例えば、前記複合糸をレピア織機又はスルザー織機を用いて高速で製織する方法が挙げられる。
- [0090] また、本発明において前記複合糸織物から前記水溶性高分子繊維(或いは前記水溶性高分子繊維及び前記糊剤)を溶解除去する具体的な方法も特に制限されず、例えば、酵素系糊抜き剤水溶液又は20〜100℃の水を用いるか、あるいは両方を併用して、前記除去成分を溶解除去する方法が挙げられる。
- [0091] このようにして、実質的に等方性ピッチ系炭素繊維からなり、微細炭素繊維集合体が少なく外観に優れ、厚さ斑及び目付け斑の少ない本発明の等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸織物を得ることができる。本発明の等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸織物の織り形態は特に制限されず、平織り、綾織り、朱子織り、バスケット織り等とすること

ができる。なお、「実質的に等方性ピッチ系炭素繊維からなる」とは、98質量%以上の等方性ピッチ系炭素繊維からなるという意味である。の織物は、等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸織物である

実施例

[0092] 以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例及び比較例を含めて、本明細書中に記載の諸物性値は、以下の方法により求めた値である。

[0093] <等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸及び複合糸の引張強力及び伸び率>

引張試験機((株)オリエンテック製、「テンシロン万能試験機 1310型」)を用いて、試料のつかみ間隔を300mmとし、引張速度200mm/minで引張った時の最大引張強力(N)とその時の伸び率(%)を測定した。そして、試料5個の測定値の平均値を求めた。

[0094] <等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸織物の引張強度>

幅約55mm、長さ約250mmの試験片を縦糸方向及び横糸方向から各々5個を採取した。次いで、引張試験機((株)オリエンテック製、「テンシロン万能試験機 1310型」)を用いて、つかみ間隔を150mmとし、幅方向の両側より糸を除き幅を50mmにして、引張速度200mm/minで引張り、最大引張強力(N)を測定した。縦糸方向及び横糸方向の測定値各5個の平均値を求めた。

[0095] (参考例1)熱処理温度1000℃、1500デニール、撚り数180回/mの等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸の製造:

(1)等方性ピッチ系炭素繊維マットの作製

石油ナフサを熱分解してエチレン、プロピレン等のオレフィン類を分取した残りの高沸点留分(いわゆるエチレンボトム油)を380℃で熱処理して320℃、10mmHg abs. で減圧蒸留し、炭素含有率94.5質量%、平均分子量620、軟化点(高架式フローテスター)170℃のピッチを得た。

[0096] このピッチをノズル径0.7mm、ノズル孔数420、ボール直径200mmの横型遠心紡糸機2台(配列はコンベアと平行)にて1台あたり10.8kg/h(×2台)の処理量、回転数800rpm、延伸風100m/secにて熔融紡糸した。カッターにより順次カッティ

ングし、毎分5回の割合で進行方向と直交する方向に往復移動している40meshの金網ベルトを用いた進行速度1.51m/minのベルトコンベア上にマット有効幅700mm、目付け0.32kg/m²、マット厚さ20mm、見掛け密度16kg/m³で、短繊維(繊維長は主として100～1500mm)の集合体であるが繊維長の延長方向がコンベアの進行方向に優先的に整列しているため連続糸として取り扱いが可能なマットとして堆積させた。

[0097] このマットをトレイを用いず2m幅のバーを0.044m/minで等速循環させている全長10mの不融化炉にて、300mm間隔のバーに1.5mの長さで懸架し、NO₂=2%、残りは空気の雰囲気下でマットの配向方向と直交する方向から炉内循環ガスを0.5m/sec(空塔速度として)を流し、反応熱を除去しながら100～250℃まで3時間で昇温し、不融化せしめた。

[0098] 次いでマットを自重懸垂しながら処理する全長14.8m(冷却部を含む)×幅2mの竪型焼成炉にて1000℃まで20分で昇温して焼成し、200℃まで冷却した後炉外に送り出した。

[0099] このようにして得られた熱処理温度1000℃の炭素繊維は繊維間の融着がなく、短繊維物性が繊維径14.5μmで引張強度800MPa、引張弾性率35GPaと良好なものであった。(伸度2.3%)

(2) 梳綿、練条、精紡

幅700mm、厚さ20mm、1980000デニールの等方性ピッチ系炭素繊維マットを、梳綿機において、フロントローラとバックローラの間で炭素繊維紡績用油剤(竹本油脂(株)製「RW-102」)を噴霧し、炭素繊維に対して2質量%展着させて、10.0倍に延伸しつつ、繊維を引き揃え、198000デニールのスライバーを得た。次いで、第1練条機でこのスライバー2本を合わせて3.9倍に延伸し、1本のスライバーとし、更に、このスライバー2本を合わせて第2練条機で10倍に延伸し、1本のスライバーとし、更に、このスライバー2本を合わせて第3練条機で3.0倍に延伸し、1本のスライバーとし、さらにこのスライバー2本を合わせて第4練条機で3.0倍に延伸して1本の9000デニールのスライバーを得た。このスライバー1本を精紡機を用い、12.0倍に延伸し、Z(左)撚り数300回/mで紡糸し、750デニールの紡績糸を得た。次いで、撚

糸機でこの紡績糸2本合わせて、S撚り数180回／mで合糸し、1500デニールの紡績糸を得た。引張強さ30N、伸び率3.0%であった。

- [0100] (参考例2) 熱処理2000℃、1500デニール、撚り数180回／mの等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸の製造：

参考例1の梳綿機により梳綿処理して得られたスライバーを窒素雰囲気中、2000℃で1時間熱処理して198000デニールのスライバーとした以外は、参考例1と同様に行った。その結果、引張強さ27N、伸び率2.6%、1500デニールの等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸が得られた。

- [0101] (参考例3) 熱処理2400℃、1500デニール、撚り数180回／mの等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸の製造：

参考例1の梳綿機により梳綿処理して得られたスライバーを窒素雰囲気中、2400℃で1時間熱処理して198000デニールのスライバーとした以外は、参考例1と同様に行った。その結果、引張強さ27N、伸び率2.6%、1500デニールの等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸が得られた。

- [0102] (参考例4) 熱処理1000℃、4000デニール、撚り数90回／mの等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸の製造：

参考例1の第4練条機で延伸して得られた9000デニールのスライバー2本を合わせて精紡機を用い、4.5倍に延伸し、Z(左)撚り数90回／mで紡糸し、撚糸機を用いなかった以外は参考例1と同様に行った。その結果、4000デニールの等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸を得た。引張強さ70N、伸び率2.6%であった。

- [0103] (参考例5) 熱処理2000℃、4500デニール、撚り数90回／mの等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸の製造：

参考例1の梳綿機により梳綿処理して得られたスライバーを窒素雰囲気中、2000℃で1時間熱処理して198000デニールのスライバーとし、次いで、第1練条機でこのスライバー2本を合わせて3.9倍に延伸し、1本のスライバーとし、更に、このスライバー2本を合わせて第2練条機で10倍に延伸し、1本のスライバーとし、更に、このスライバー2本を合わせて第3練条機で3.0倍に延伸し、1本のスライバーとし、更に、このスライバー2本を合わせて第4練条機で3.0倍に延伸して1本の9000デニール

のスライバーを得た。このスライバー1本を精紡機を用い、2.0倍に延伸し、Z(左)撚り数90回/mで紡糸し、4500デニールの紡績糸を得た。引張強力78N、伸び率2.6%であった。

[0104] (実施例1)

参考例1に記載の熱処理温度1000℃、1500デニール、撚り数180回/mの等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸を供試材とし、この等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸10をチーズ12に巻き取り、図1に示すように原糸供給ローラ11の上にセットした。

[0105] 図1に示すように、チーズ12から引き出された等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸10を、糊剤槽14の中で下半分が浸漬されて、引き出された等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸10の速度(V_Y :30m/分)と同じ周速度(V_R :30m/分)で回転するタッチローラ18の上部に接触させて引き出し、糊剤槽14中の糊剤水溶液16を表面から含浸し、簡素温度130℃で乾燥させて糊剤層を形成させた。

[0106] 次いで、糊剤層が形成された等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸10を、テンションローラ22に巻き取った。この巻き取った糊剤層が形成された等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸10の最大直径が地糸の3倍超過又は最大長さが10mm超過の微細炭素繊維集合体はなかった。なお、使用した糊剤の組成は、ポリビニルアルコール(クラレ製「クラレポバール #218」)85質量%、アクリル系樹脂(互応化学工業製「プラスサイズ #663」)5質量%、浸透剤(三洋化成製「サンモリン #11」)2質量%、ワックス系油剤(松本油脂製「マコノール #222」)6質量%、水2質量%であった。

[0107] 次いで、テンションローラ22から引き出した等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸10を、第1の巻き付け装置24および第2の巻き付け装置26を貫通させ、第1の巻き付け装置24では、スピンドル30に水溶性ビニロン繊維(ニチビ製「ソルブロン SFタイプ、84T/24F」)34を巻き取ったボビン36を嵌め、スピンドル30を所望の回転数で回転させたので、ボビン36から引き出された水溶性ビニロン繊維34は、スネイルワイヤ28を通過する際に、所望の巻き付け数で等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸10に水溶性ビニロン繊維34同士の間隙間をもたせて巻き付けられた。なお、水溶性ビニロン繊維34の存在により太さ強度等の特性は、糸の結束が強まり、耐摩擦性が飛躍的に向上した。

- [0108] 同様に、第2の巻き付け装置26においても、通過する等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸10に、第1の巻き付け装置24と反対の巻き付け方向の水溶性ビニロン繊維34を水溶性ビニロン繊維34同士の間隙間をもたせて巻き付けた。なお、第1の巻き付け装置24により等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸10に巻き付けられた第1の水溶性ビニロン繊維34の巻き数は800回/m、第2の巻き付け装置26により等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸10に巻き付けられた第2の水溶性ビニロン繊維34の巻き付け数は800回/mであった。
- [0109] 本実施例の供試材及び織物用炭素繊維・ビニロン繊維複合糸について、水溶性ビニロン繊維巻き付け数、強力を測定した結果を表1に示す。
- [0110] 更に、この織物用炭素繊維・ビニロン繊維複合糸をレピア織機を用いて、180回転/分で製織した。次いで、得られた織物をこの織物と浴比が1:100になるように100℃の沸騰水を入れた浴槽中で水溶性ビニロン繊維を溶解除去した後、この織物と浴比が1:100になるように20℃の水を入れた浴槽中で洗浄し、更に、この織物と浴比が1:100になるように20℃、0.05質量%の酵素系糊抜き剤水溶液を入れた浴槽中で洗浄し、その後更に、もう一度この織物と浴比が1:100になるように100℃の沸騰水を入れた浴槽中で水溶性ビニロン繊維を溶解除去した後、この織物と浴比が1:100になるように20℃の水を入れた浴槽中で洗浄し、その後、表面温度130℃のシリンドラー乾燥機で一次乾燥し、次いで、ピンテンターにセットし180℃で乾燥して、平織りの等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸織物を得た。この等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸織物の引張強度を表1に示した。製織時の粉塵は非常に少なく、糸切れはなく、織機の緊急停止もなかった。
- [0111] (実施例2)
- 実施例1の参考例1に記載の焼成温度1000℃、1500デニール、撚り数180回/mの等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸に代えて、参考例2に記載の焼成温度2000℃、1500デニール、撚り数180回/mの等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸とした以外は、実施例1と同様に行った。
- [0112] その結果、最大直径が地糸の3倍超過又は最大長さが10mm超過の微細炭素繊維集合体がない、糊剤層が形成された等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸が得られ、

更に平織りの等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸織物が得られた。それらの諸物性を表1に示した。製織時の粉塵は非常に少なく、糸切れはなく、織機の緊急停止もなかった。

[0113] (実施例3)

実施例1の参考例1に記載の焼成温度1000℃、1500デニール、撚り数180回／mの等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸に代えて、参考例3に記載の焼成温度2400℃、1500デニール、撚り数180回／mの等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸とした以外は、実施例1と同様に行った。

[0114] その結果、最大直径が地糸の3倍超過又は最大長さが10mm超過の微細炭素繊維集合体がない、糊剤層が形成された等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸が得られ、更に平織りの等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸織物が得られた。それらの諸物性を表1に示した。製織時の粉塵は非常に少なく、糸切れはなく、織機の緊急停止もなかった。

[0115] (実施例4)

実施例1の参考例1に記載の焼成温度1000℃、1500デニール、撚り数180回／mの等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸に代えて、参考例4に記載の焼成温度1000℃、4000デニール、撚り数90回／mの等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸とした以外は、実施例1と同様に行った。

[0116] その結果、最大直径が地糸の3倍超過又は最大長さが10mm超過の微細炭素繊維集合体がない、糊剤層が形成された等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸が得られ、更に平織りの等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸織物が得られた。それらの諸物性を表1に示した。製織時の粉塵は非常に少なく、糸切れはなく、織機の緊急停止もなかった。

[0117] (実施例5)

実施例1の参考例1に記載の焼成温度1000℃、1500デニール、撚り数180回／mの等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸に代えて、参考例5に記載の焼成温度2000℃、4500デニール、撚り数90回／mの等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸とした以外は、実施例1と同様に行った。

[0118] その結果、最大直径が地糸の3倍超過又は最大長さが10mm超過の微細炭素繊維集合体がない、糊剤層が形成された等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸が得られ、更に平織りの等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸織物が得られた。それらの諸物性を表1に示した。製織時の粉塵は非常に少なく、糸切れはなく、織機の緊急停止もなかった。

[0119] (実施例6)

実施例1の参考例1に記載の焼成温度1000℃、1500デニール、撚り数180回／mの等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸に代えて、参考例2に記載の焼成温度2000℃、1500デニール、撚り数180回／mの等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸とし、糊剤水溶液の含浸方法を実施例1に記載の引き出された等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸10の速度(V_Y :30m／分)と同じ周速度で回転するタッチローラー18に代えて、引き出された等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸10に線速20m／秒の空気流を吹き付け、微細炭素繊維を除去した。

[0120] 次いで、紡績糸にスプレーを用いて糊剤水溶液を噴霧した後乾燥温度130℃で乾燥させた。その結果、最大直径が地糸の3倍超過又は最大長さが10mm超過の微細炭素繊維集合体がない、糊剤層が形成された等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸が得られ、更に平織りの等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸織物が得られた。それらの諸物性を表1に示した。製織時の粉塵は非常に少なく、糸切れはなく、織機の緊急停止もなかった。

[0121] (実施例7)

実施例1の参考例1に記載の焼成温度1000℃、1500デニール、撚り数180回／mの等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸に代えて、参考例2に記載の焼成温度2000℃、1500デニール、撚り数180回／mの等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸とし、糊剤水溶液の含浸方法を実施例1に記載の引き出された等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸10の速度と同じ周速度で回転するタッチローラー18に代えて、引き出された等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸10を水中に潜らせた(V_Y :15m／分、水槽内滞留時間:10秒)後、空気中に引き出し、空気流(線速:20m／分)を吹き付けて過剰の水分を除去し、次いで乾燥温度130℃で乾燥させ、その後紡績糸にスプレーを用いて糊剤水

溶液を噴霧し、乾燥させて糊剤層を形成させたこと以外は、実施例1と同様に行った。

[0122] その結果、最大直径が地糸の3倍超過又は最大長さが10mm超過の微細炭素繊維集合体がない、糊剤層が形成された等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸が得られ、更に平織りの等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸織物が得られた。それらの諸物性を表1に示した。製織時の粉塵は非常に少なく、糸切れはなく、織機の緊急停止もなかった。

[0123] (実施例8)

実施例1の参考例1に記載の焼成温度1000℃、1500デニール、撚り数180回／mの等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸に代えて、参考例2に記載の焼成温度2000℃、1500デニール、撚り数180回／mの等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸とし、糊剤水溶液の含浸方法を実施例1に記載の引き出された等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸10の速度と同じ周速度で回転するタッチローラー18に代えて、引き出された等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸10を超音波をかけながら水中に潜らせた(V_Y :15m／分、水槽内滞留時間:10秒、超音波周波数40kHz・出力300W)後、空气中に引き出し、空気流(線速:20m／分)を吹き付けて過剰の水分を除去し、次いで乾燥温度130度で乾燥させ、その後紡績糸にスプレーを用いて糊剤水溶液を噴霧し、乾燥させて糊剤層を形成させたこと以外は、実施例1と同様に行った。

[0124] その結果、最大直径が地糸の3倍超過又は最大長さが10mm超過の微細炭素繊維集合体がない、糊剤層が形成された等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸が得られ、更に平織りの等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸織物が得られた。それらの諸物性を表1に示した。製織時の粉塵は非常に少なく、糸切れはなく、織機の緊急停止もなかった。

[0125] (実施例9)

実施例1の参考例1に記載の焼成温度1000℃、1500デニール、撚り数180回／mの等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸に代えて、参考例2に記載の焼成温度2000℃、1500デニール、撚り数180回／mの等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸とし、糊剤水溶液の含浸方法を実施例1に記載の引き出された等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸1

0の速度と同じ周速度で回転するタッチローラー18に代えて、引き出された等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸10を超音波をかけながら水中に潜らせた(V_Y :15m/分、水槽内滞留時間:10秒、超音波周波数40kHz・出力300W)後、空気中に引き出し、空気流(線速:20m/分)を吹き付けて過剰の水分を除去し、次いで乾燥温度130度で乾燥させ、その後紡績糸に滴下ノズルを用いて糊剤水溶液を滴下し、乾燥温度130℃で乾燥させて糊剤層を形成させたこと以外は、実施例1と同様に行った。

[0126] その結果、最大直径が地糸の3倍超過又は最大長さが10mm超過の微細炭素繊維集合体がない、糊剤層が形成された等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸が得られ、更に平織りの等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸織物が得られた。それらの諸物性を表1に示した。製織時の粉塵は非常に少なく、糸切れはなく、織機の緊急停止もなかった。

[0127] (実施例10)

実施例1の参考例1に記載の焼成温度1000℃、1500デニール、撚り数180回/mの等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸に代えて、参考例2に記載の焼成温度2000℃、1500デニール、撚り数180回/mの等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸とし、糊剤水溶液の含浸方法を実施例1に記載の引き出された等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸10の速度(V_Y :30m/分)と同じ周速度で回転するタッチローラー18に代えて、引き出された等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸10の速度の2.0倍の周速度(V_R :60m/分)で回転するタッチローラー18にした以外は、実施例1と同様に行った。

[0128] その結果、最大直径が地糸の3倍超過又は最大長さが10mm超過の微細炭素繊維集合体がない、糊剤層が形成された等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸が得られ、更に平織りの等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸織物が得られた。それらの諸物性を表1に示した。製織時の粉塵は非常に少なく、糸切れはなく、織機の緊急停止もなかった。

[0129] (実施例11)

実施例1の参考例1に記載の焼成温度1000℃、1500デニール、撚り数180回/mの等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸に代えて、参考例2に記載の焼成温度2000℃、1500デニール、撚り数180回/mの等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸とし、糊剤水

溶液の含浸方法を実施例1に記載の引き出された等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸10の速度(V_y :30m/分)と同じ周速度で回転するタッチローラー18に代えて、引き出された等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸10の速度の3.0倍の周速度(V_R :90m/分)で回転するタッチローラー18にした以外は、実施例1と同様に行った。

[0130] その結果、最大直径が地糸の3倍超過又は最大長さが10mm超過の微細炭素繊維集合体がない、糊剤層が形成された等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸が得られ、更に平織りの等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸織物が得られた。それらの諸物性を表1に示した。製織時の粉塵は非常に少なく、糸切れはなく、織機の緊急停止もなかった。

[0131] (実施例12)

実施例1の参考例1に記載の焼成温度が1000℃、1500デニール、撚り数180回/mの等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸に代えて、参考例2に記載の焼成温度2000℃、1500デニール、撚り数180回/mの等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸とし、糊剤をポリビニルアルコール(クラレ製「クラレポバール #217」)70質量%、水30質量%の水溶液にした以外は、実施例1と同様に行った。

[0132] その結果、最大直径が地糸の3倍超過又は最大長さが10mm超過の微細炭素繊維集合体がない、糊剤層が形成された等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸が得られ、更に平織りの等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸織物が得られた。それらの諸物性を表1に示した。製織時の粉塵は非常に少なく、糸切れはなく、織機の緊急停止もなかった。

[0133] (実施例13)

実施例1の参考例1に記載の焼成温度1000℃、1500デニール、撚り数180回/mの等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸に代えて、参考例2に記載の焼成温度2000℃、1500デニール、撚り数180回/mの等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸とし、第1の水溶性ビニロン繊維の巻き付け数800回/m、第2の水溶性ビニロン繊維巻き付け数800回/mに代えて、各々の巻き付け数200回/m、200回/mにした以外は、実施例1と同様に行った。

[0134] その結果、最大直径が地糸の3倍超過又は最大長さが10mm超過の微細炭素繊維

維集合体がない、糊剤層が形成された等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸が得られ、更に平織りの等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸織物が得られた。それらの諸物性を表1に示した。製織時の粉塵は非常に少なく、糸切れはなく、織機の緊急停止もなかった。

[0135] (実施例14)

実施例1の参考例1に記載の焼成温度1000℃、1500デニール、撚り数180回／mの等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸に代えて、参考例2に記載の焼成温度2000℃、1500デニール、撚り数180回／mの等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸とし、第1の水溶性ビニロン繊維の巻き付け数800回／m、第2の水溶性ビニロン繊維の巻き付け数800回／mに代えて、各々の巻き付け数1800回／m、1800回／mにした以外は、実施例1と同様に行った。

[0136] その結果、最大直径が地糸の3倍超過又は最大長さが10mm超過の微細炭素繊維集合体がない、糊剤層が形成された等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸が得られ、更に平織りの等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸織物が得られた。それらの諸物性を表1に示した。製織時の粉塵は非常に少なく、糸切れはなく、織機の緊急停止もなかった。

[0137] (実施例15)

実施例1の参考例1に記載の焼成温度1000℃、1500デニール、撚り数180回／mの等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸に代えて、参考例2に記載の焼成温度2000℃、1500デニール、撚り数180回／mの等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸とし、第2の水溶性ビニロン繊維を巻き付けないこと以外は、実施例1と同様に行った。

[0138] その結果、最大直径が地糸の3倍超過又は最大長さが10mm超過の微細炭素繊維集合体がない、糊剤層が形成された等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸が得られ、更に平織りの等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸織物が得られた。それらの諸物性を表1に示した。製織時の粉塵は非常に少なく、糸切れはなく、織機の緊急停止は0.5回／時間あった。

[0139] (実施例16)

実施例1の参考例1に記載の焼成温度1000℃、1500デニール、撚り数180回／

mの等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸に代えて、参考例2に記載の焼成温度2000℃、1500デニール、撚り数180回／mの等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸とし、第1の水溶性ビニロン繊維の巻き付け数800回／m、第2水溶性ビニロン繊維の巻き付け数800回／mに代えて、第1の水溶性ビニロン繊維の巻き付け数4000回／mとしてビニロン繊維同士を隙間なく巻き付け、第2の水溶性ビニロン繊維を巻き付けないこと以外は、実施例1と同様に行った。

[0140] その結果、最大直径が地糸の3倍超過又は最大長さが10mm超過の微細炭素繊維集合体がない、糊剤層が形成された等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸が得られ、更に平織りの等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸織物が得られた。それらの諸物性を表1に示した。製織時の粉塵は非常に少なく、糸切れはなく、織機の緊急停止もなかった。

[0141] (比較例1)

実施例1の参考例1に記載の焼成温度1000℃、1500デニール、撚り数180回／mの等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸に代えて、参考例2に記載の焼成温度2000℃、1500デニール、撚り数180回／mの等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸とし、糊剤水溶液の含浸方法を実施例1に記載の引き出された等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸10の速度と同じ周速度で回転するタッチローラー18に代えて、引き出された等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸10を糊剤水溶液中を潜らせた後、空気中に引き出し、ガイドに接触させて過剰の糊剤水溶液を除去し、次いで乾燥させて糊剤層を形成させたこと以外は、実施例1と同様に行った。

[0142] その結果、最大直径が地糸の3倍超過又は最大長さが10mm超過の微細炭素繊維集合体の数が7個／10mの糊剤層が形成された等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸が得られた。次いで、得られた織物用炭素繊維・ビニロン繊維複合糸をレピア織機を用いて、180回転／分で製織することを試みたが、粉塵が非常に多く舞い上がり、織機の糸切れ以外の緊急停止が5回以上／時間及び糸切れが5回以上／時間起きて織物を織るのが困難であった。

[0143] (比較例2)

実施例1の参考例1に記載の焼成温度1000℃、1500デニール、撚り数180回／

mの等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸に代えて、参考例2に記載の焼成温度2000℃、1500デニール、撚り数180回／mの等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸とし、糊剤水溶液の含浸方法を実施例1に記載の引き出された等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸10の速度と同じ周速度で回転するタッチローラー18に代えて、引き出された等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸10を糊剤水溶液中を潜らせた後、空気中に引き出し、紡績糸10の速度と同じ周速度で回転する上下一対のローラの間を通して、過剰の糊剤水溶液を除去し、次いで乾燥させて糊剤層を形成させたこと以外は、実施例1と同様に行った。

[0144] その結果、最大直径が地糸の3倍超過又は最大長さが10mm超過の微細炭素繊維集合体の数が2個／10mの糊剤層が形成された等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸が得られた。次いで、得られた織物用炭素繊維・ビニロン繊維複合糸をレピア織機を用いて、180回転／分で製織することを試みたが、粉塵が非常に多く舞い上がり、織機の糸切れ以外の緊急停止が2〜3回／時間及び糸切れが1〜2回／時間起きて織物を織るのが困難であった。

[0145] (比較例3)

参考例2に記載の焼成温度2000℃、1500デニール、撚り数180回／mの等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸を、糊剤水溶液を含浸せず、さらに水溶性ビニロン繊維を巻き付けずに、レピア織機を用いて、180回転／分で平織りすることを試みた。

[0146] この等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸は、最大直径が地糸の3倍超過又は最大長さが10mm超過の微細炭素繊維集合体の数が1個／10mであった。前記複合糸に糊剤層がないため毛羽が発生し易く、製織時に前記毛羽が破碎され、等方性ピッチ系炭素繊維の粉塵が非常に多く舞い上がり、糸切れ以外の織機の緊急停止が5回以上／時間あった。また、前記紡績糸の引張強力が27Nと低いため糸切れが頻繁に(5回以上／時間)起きて、織物を織るのが困難であった。

[0147] (比較例4)

等方性ピッチ系炭素繊維・水溶性ビニロン繊維複合糸が得られるまでは、実施例1の参考例1に記載の焼成温度1000℃、1500デニール、撚り数180回／mの等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸に代えて、参考例2に記載の焼成温度2000℃、1500

デニール、撚り数180回／mの等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸とし、糊剤水溶液の含浸方法を実施例1に記載の引き出された等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸10の速度(V_Y :30m／分)と同じ周速度で回転するタッチローラー18に代えて、引き出された等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸10の速度の1／2の周速度(V_R :15m／分)で回転するタッチローラー18にした以外は、実施例1と同様に行った。

- [0148] その結果、最大直径が地糸の3倍超過又は最大長さが10mm超過の微細炭素繊維集合体の数が2個／10mの糊剤層が形成された等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸が得られた。次いで、得られた織物用炭素繊維・ビニロン繊維複合糸をレピア織機を用いて、180回転／分で製織することを試みたが、粉塵が非常に多く舞い上がり、織機の糸切れ以外の緊急停止が2〜3回／時間及び糸切れが1〜2回／時間起きて織物を織るのが困難であった。

- [0149] (比較例5)

等方性ピッチ系炭素繊維・水溶性ビニロン繊維複合糸が得られるまでは、実施例1の参考例1に記載の焼成温度1000℃、1500デニール、撚り数180回／mの等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸に代えて、参考例2に記載の焼成温度2000℃、1500デニール、撚り数180回／mの等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸とし、糊剤水溶液の含浸方法を実施例1に記載の引き出された等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸10の速度(V_Y :30m／分)と同じ周速度で回転するタッチローラー18に代えて、引き出された等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸10の速度の1／10の周速度(V_R :3m／分)で回転するタッチローラー18にした以外は、実施例1と同様に行った。

- [0150] その結果、最大直径が地糸の3倍超過又は最大長さが10mm超過の微細炭素繊維集合体の数が3個／10mの糊剤層が形成された等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸が得られた。次いで、得られた織物用炭素繊維・ビニロン繊維複合糸をレピア織機を用いて、180回転／分で製織することを試みたが、粉塵が非常に多く舞い上がり、織機の糸切れ以外の緊急停止が4〜5回／時間及び糸切れが3〜4回／時間起きて織物を織るのが困難であった。

- [0151] (比較例6)

等方性ピッチ系炭素繊維・水溶性ビニロン繊維複合糸が得られるまでは、実施例1

の参考例1に記載の焼成温度1000℃、1500デニール、撚り数180回／mの等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸に代えて、参考例2に記載の焼成温度2000℃、1500デニール、撚り数180回／mの等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸とし、糊剤水溶液の含浸方法を実施例1に記載の引き出された等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸10の速度(V_Y :30m／分)と同じ周速度で回転するタッチローラー18に代えて、引き出された等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸10の速度の1／100の周速度(V_R :0.3m／分)で回転するタッチローラー18にした以外は、実施例1と同様に行った。

[0152] その結果、最大直径が地糸の3倍超過又は最大長さが10mm超過の微細炭素繊維集合体の数が2個／10mの糊剤層が形成された等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸が得られた。次いで、得られた織物用炭素繊維・ビニロン繊維複合糸をレピア織機を用いて、180回転／分で製織することを試みたが、粉塵が非常に多く舞い上がり、織機の糸切れ以外の緊急停止が5回以上／時間及び糸切れが4～5回／時間起きて織物を織るのが困難であった。

[0153] (比較例7)

実施例1の参考例1に記載の焼成温度1000℃、1500デニール、撚り数180回／mの等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸に代えて、参考例2に記載の焼成温度2000℃、1500デニール、撚り数180回／mの等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸とし、糊剤水溶液の含浸方法を実施例1に記載の引き出された等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸10の速度と同じ周速度で回転するタッチローラー18に代えて、引き出された等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸10を糊剤水溶液中を潜らせた後、空気中に引き出し、ガイドに接触させて過剰の糊剤水溶液を除去し、次いで乾燥させて糊剤層を形成させ、第1の水溶性ビニロン繊維の巻き付け数800回／m、第2の水溶性ビニロン繊維の巻き付け数800回／mに代えて、第1の水溶性ビニロン繊維の巻き付け数4000回／mとしてビニロン繊維同士を隙間なく巻き付け、第2の水溶性ビニロン繊維を巻き付けないこと以外は、実施例1と同様に行った。

[0154] その結果、最大直径が地糸の3倍超過又は最大長さが10mm超過の微細炭素繊維集合体の数が2個／10mの糊剤層が形成された等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸が得られた。次いで、得られた織物用炭素繊維・ビニロン繊維複合糸をレピア織機を

用いて、180回転／分で平織りすることを試みた。それらの諸物性を表1に示した。製織時の粉塵は非常に少なく、糸切れはなく、織機の緊急停止もなかったが、糊剤及び水溶性ビニロン繊維除去後の織物に炭素繊維紡績糸が切れている個所があった。

[0155] [表1]

炭素繊維紡績糸													炭素繊維・ビニロン繊維複合糸			高速度製織		炭素繊維紡績糸織物	
熱処理温度 (°C)	織度	炭素繊維の 除去方法	糊 剤	速度比 V_2/V_1	微細炭素繊維集合体			第10の水溶性 性ビニロン 繊維 (回/m)	第20の水溶性 性ビニロン 繊維 (回/m)	強伸度		糸切れ 回数 (回/時間)	緊急停止 回数	引張強度 (kN/幅50mm)	織糸方向	織糸方向			
					最大直径 (μ m)	最大長さ 3倍超過、 又は10mm 超過の数 (個/10m) (個/10m)	1.5~3.0倍 且つ3~10 mmの数			引張強度 (N)	伸び率 (%)								
実施例1	1000	1500	タッチローラ	A	タッチローラ	1.0	2.2	4.4	0	1	800	800	250	3.2	0	0	0.58	0.49	
実施例2	2000	1500	タッチローラ	A	タッチローラ	1.0	1.4	3.8	0	1	800	800	240	3.1	0	0	0.55	0.47	
実施例3	2400	1500	タッチローラ	A	タッチローラ	1.0	1.4	3.8	0	1	800	800	230	2.9	0	0	0.56	0.48	
実施例4	1000	4000	タッチローラ	A	タッチローラ	1.0	2.2	4.2	0	2	800	800	420	3.4	0	0	1.55	1.31	
実施例5	2000	4500	タッチローラ	A	タッチローラ	1.0	2.2	4.2	0	2	800	800	425	3.3	0	0	1.65	1.41	
実施例6	2000	1500	空気流	A	噴霧	—	1.6	4.2	0	2	800	800	240	3.1	0	0	0.55	0.47	
実施例7	2000	1500	水洗	A	噴霧	—	1.7	4.0	0	4	800	800	240	3.0	0	0	0.55	0.47	
実施例8	2000	1500	超音波/水洗	A	噴霧	—	1.5	4.0	0	1	800	800	240	3.1	0	0	0.55	0.47	
実施例9	2000	1500	超音波/水洗	A	滴下	—	1.5	4.0	0	1	800	800	236	3.0	0	0	0.55	0.47	
実施例10	2000	1500	タッチローラ	A	タッチローラ	2.0	1.4	3.8	0	1	800	800	240	3.1	0	0	0.55	0.47	
実施例11	2000	1500	タッチローラ	A	タッチローラ	3.0	1.3	3.6	0	1	800	800	240	3.1	0	0	0.55	0.47	
実施例12	2000	1500	タッチローラ	B	タッチローラ	1.0	1.4	3.8	0	1	800	800	240	3.1	0	0	0.55	0.47	
実施例13	2000	1500	タッチローラ	A	タッチローラ	1.0	1.4	3.8	0	1	200	200	155	2.7	0	0	0.35	0.47	
実施例14	2000	1500	タッチローラ	A	タッチローラ	1.0	1.4	3.8	0	1	1800	1800	280	3.2	0	0	0.55	0.47	
実施例15	2000	1500	タッチローラ	A	タッチローラ	1.0	1.4	3.8	0	1	800	—	175	3.1	0	0.5	0.55	0.47	
実施例16	2000	1500	タッチローラ	A	タッチローラ	1.0	1.4	3.8	0	1	4000	—	320	3.3	0	0	0.48	0.45	
比較例1	2000	1500	ガイド	A	どぶ掛け	—	6.5	13.4	7	6	800	800	240	3.1	>5	>5	—	—	
比較例2	2000	1500	ローラ	A	どぶ掛け	1.0	5.0	11.3	2	5	800	800	240	3.1	1~2	2~3	—	—	
比較例3	2000	1500	—	—	—	—	5.1	11.6	1	4	—	—	27	2.6	>5	>5	—	—	
比較例4	2000	1500	タッチローラ	A	タッチローラ	0.5	4.6	12.0	2	5	800	800	240	3.1	1~2	2~3	—	—	
比較例5	2000	1500	タッチローラ	A	タッチローラ	0.1	6.8	13.1	3	6	800	800	240	3.1	3~4	4~5	—	—	
比較例6	2000	1500	タッチローラ	A	タッチローラ	0.01	7.2	16.4	3	6	800	800	240	3.1	4~5	>5	—	—	
比較例7	2000	1500	ローラ	A	どぶ掛け	1.0	5.0	11.3	2	5	4000	—	320	3.3	0	0	—	—	

[0156] (実施例17)

参考例1で得られた等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸を、図4に示すように空気流のみ吹き付ける方法で処理し、炭素繊維紡績糸の表面に付着した微細炭素繊維を除去した。その際、紡績糸の送り速度は30m/分、空気流の線速は20m/秒に設定した。これらの前処理の前後における等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸の強度及び重量を測定し、重量減少率を次式により計算し、その結果を強度と併せて表2に示した。

$$\text{重量減少率} = \{(W_1 - W_0) / W_1\} \times 100 (\text{質量}\%) \cdots (1)$$

W_1 : 空気流吹き付け前の紡績糸の絶乾質量

W_0 : 空気流吹き付け後の紡績糸の絶乾質量。

[0157] (実施例18)

参考例1で得られた等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸を、図5に示すように水洗し空気流を吹き付けた後乾燥する方法で処理し、炭素繊維紡績糸の表面に付着した微細破断炭素繊維を除去した。その際、紡績糸の送り速度は15m/分、水槽内滞留時間10秒、空気流の線速は20m/秒、乾燥温度130℃に設定した。これらの前処理の前後における等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸の強度及び重量を測定し、重量減少率を次式により計算し、その結果を強度と併せて表2に示した。

$$\text{重量減少率} = \{(W_1 - W_0) / W_1\} \times 100 (\text{質量}\%) \cdots (2)$$

W_1 : 水洗前の紡績糸の絶乾質量

W_0 : 水洗後の紡績糸の絶乾質量。

[0158] (実施例19)

参考例1で得られた等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸を、図6に示すように超音波をかけながら水洗し、次いで空気流を吹き付けた後乾燥する方法で処理し、炭素繊維紡績糸の表面に付着した微細炭素繊維を除去した。その際、紡績糸の送り速度は15m/分、水槽内滞留時間10秒(長音波周波数40kHz・出力300W)、空気流の線速は20m/秒、乾燥温度130℃に設定した。これらの前処理の前後における等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸の強度及び重量を測定し、重量減少率を次式により計算し、その結果を強度と併せて表2に示した。

$$\text{重量減少率} = \{(W_1 - W_0) / W_1\} \times 100 (\text{質量}\%) \cdots (3)$$

W_1 : 水洗前の紡績糸の絶乾質量

W_0 : 水洗後の紡績糸の絶乾質量。

[0159] [表2]

	処理前			処理後			
	強伸度		デニール	強伸度		デニール	質量減少率
	引張強力	伸び率		引張強力	伸び率		
	(N)	(%)	(D)	(N)	(%)	(D)	(質量%)
実施例17	30	3.0	1500	30	3.0	1496	2.2
実施例18	30	3.0	1500	30	3.0	1480	1.4
実施例19	30	3.0	1500	30	3.0	1477	1.4

産業上の利用可能性

[0160] 本発明によれば、高速製織時における糸切れの発生が十分に防止されて高速製織が可能となり、しかも製造時における粉塵の発生が防止されて作業環境の改善も可能となる。

請求の範囲

- [1] 等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸と、前記紡績糸の表面に巻き付けられた水溶性高分子繊維とを備える複合糸を製織してなる複合糸織物から前記水溶性高分子繊維を溶解除去してなる等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸織物。
- [2] 前記複合糸が前記紡績糸の表面に形成された糊剤層を更に備えており、前記複合糸織物から前記水溶性高分子繊維と前記糊剤とを溶解除去してなる、請求項1に記載の等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸織物。
- [3] 前記水溶性高分子繊維が、前記紡績糸の表面に第一の方向の撚りで隙間をもたせて巻き付けられた第一の水溶性高分子繊維と、前記紡績糸の表面に前記第一の方向と反対の第二の方向の撚りで隙間をもたせて巻き付けられた第二の水溶性高分子繊維とからなる、請求項1に記載の等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸織物。
- [4] 前記水溶性高分子繊維が水溶性ビニロン繊維である、請求項1に記載の等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸織物。
- [5] 前記等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸が、該紡績糸に包含される微細炭素繊維集合体の最大直径が該紡績糸の地糸の平均直径の3.0倍以下で且つ最大長さが10mm以下のものである、請求項1に記載の等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸織物。
- [6] 前記等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸が、該紡績糸に包含される最大直径が前記紡績糸の地糸の平均直径の1.5〜3.0倍で且つ最大長さが3〜10mmである微細炭素繊維集合体の存在率が3個／10mm以下のものである、請求項5に記載の等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸織物。
- [7] 下記の工程を包含する等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸織物の製造方法：
 - 等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸の表面に水溶性高分子繊維を巻き付けて複合糸を得る工程、
 - 前記複合糸を製織して複合糸織物を得る工程、及び
 - 前記複合糸織物から前記水溶性高分子繊維を溶解除去して等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸織物を得る工程。
- [8] 前記紡績糸の表面に糊剤水溶液を付与した後に乾燥させて糊剤層を形成する工程を更に包含しており、前記等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸織物を得る工程において

前記複合糸織物から前記水溶性高分子繊維と前記糊剤とを溶解除去する、請求項7に記載の等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸織物の製造方法。

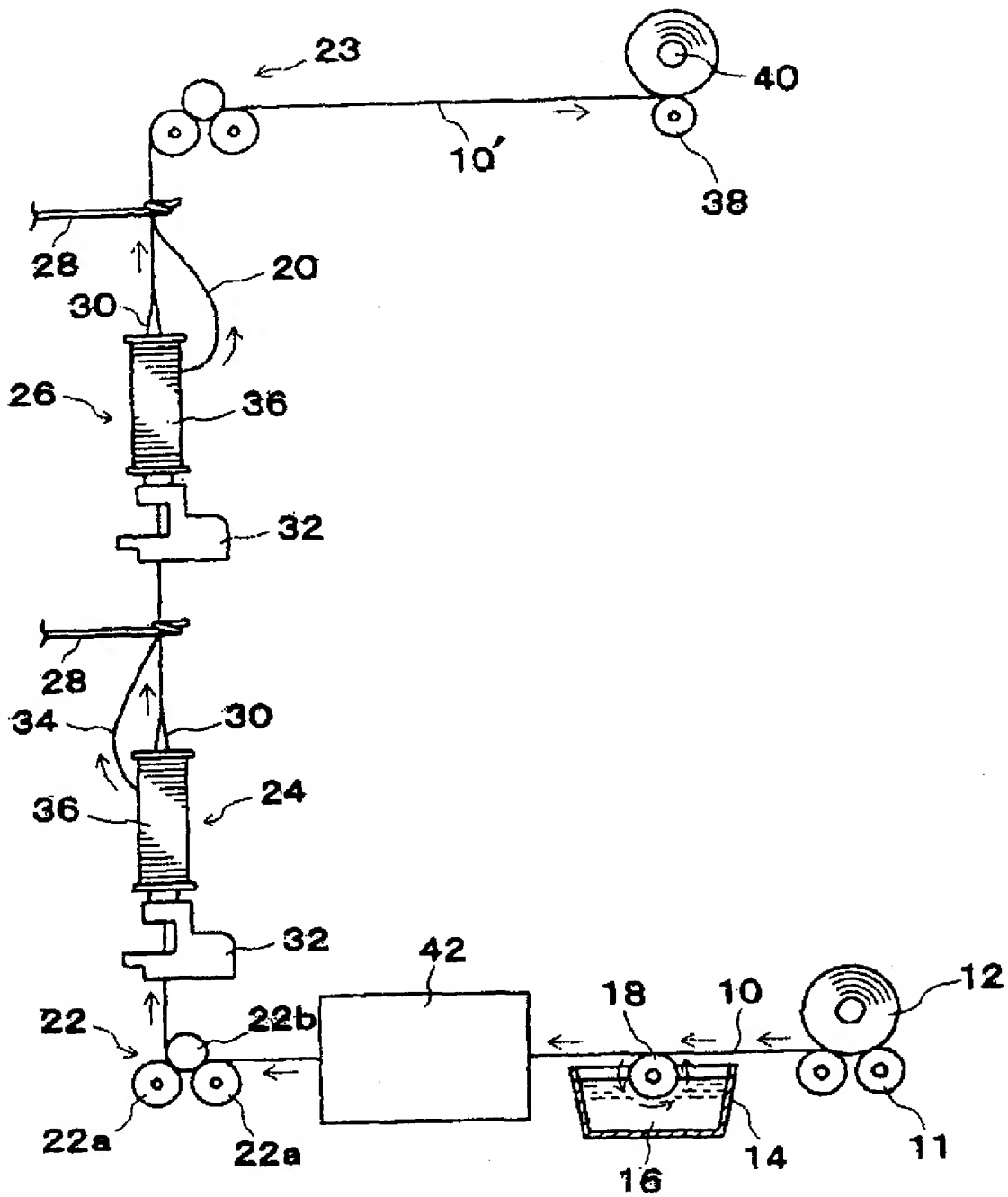
- [9] 前記複合糸を得る工程が、前記紡績糸の表面に第一の方向の撚りで隙間をもたせて第一の水溶性高分子繊維を巻き付ける工程と、前記紡績糸の表面に前記第一の方向と反対の第二の方向の撚りで隙間をもたせて第二の水溶性高分子繊維を巻き付ける工程とを包含する、請求項7に記載の等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸織物の製造方法。
- [10] 前記水溶性高分子繊維が水溶性ビニロン繊維である、請求項7に記載の等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸織物の製造方法。
- [11] 前記等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸から微細炭素繊維及びその集合体を除去し、該紡績糸に包含される微細炭素繊維集合体の最大直径が該紡績糸の地糸の平均直径の3.0倍以下で且つ最大長さが10mm以下のものを得る工程を更に包含している、請求項7に記載の等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸織物の製造方法。
- [12] 前記工程において得られる等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸が、該紡績糸に包含される最大直径が前記紡績糸の地糸の平均直径の1.5〜3.0倍で且つ最大長さが3〜10mmである微細炭素繊維集合体の存在率が3個/10m以下のものである、請求項11に記載の等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸織物の製造方法。
- [13] 前記工程が、下記の(a)〜(d)からなる群から選択される少なくとも一つの方法である、請求項11に記載の等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸織物の製造方法。
- (a) 紡績糸の送り速度以上の周速度で、紡績糸の進行方向と同じ方向に回転するローラに紡績糸を接触させる方法。
- (b) 紡績糸に空気流を吹き付ける方法。
- (c) 紡績糸を水洗する方法。
- (d) 紡績糸に超音波をかけながら水洗する方法。
- [14] 等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸と、前記紡績糸の表面に巻き付けられた水溶性高分子繊維とを備える複合糸。
- [15] 前記紡績糸の表面に形成された糊剤層を更に備えている、請求項14に記載の複合糸。

- [16] 前記水溶性高分子繊維が、前記紡績糸の表面に第一の方向の撚りで隙間をもたせて巻き付けられた第一の水溶性高分子繊維と、前記紡績糸の表面に前記第一の方向と反対の第二の方向の撚りで隙間をもたせて巻き付けられた第二の水溶性高分子繊維とからなる、請求項14に記載の複合糸。
- [17] 前記水溶性高分子繊維が水溶性ビニロン繊維である、請求項14に記載の複合糸。
- [18] 前記等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸が、該紡績糸に包含される微細炭素繊維集合体の最大直径が該紡績糸の地糸の平均直径の3.0倍以下で且つ最大長さが10mm以下のものである、請求項14に記載の複合糸。
- [19] 前記等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸が、該紡績糸に包含される最大直径が前記紡績糸の地糸の平均直径の1.5〜3.0倍で且つ最大長さが3〜10mmである微細炭素繊維集合体の存在率が3個／10mm以下のものである、請求項18に記載の複合糸。
- [20] 等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸に包含される微細炭素繊維集合体の最大直径が該紡績糸の地糸の平均直径の3.0倍以下で且つ最大長さが10mm以下である等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸。
- [21] 前記等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸が、該紡績糸に包含される最大直径が前記紡績糸の地糸の平均直径の1.5〜3.0倍で且つ最大長さが3〜10mmである微細炭素繊維集合体の存在率が3個／10mm以下のものである、請求項20に記載の等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸。
- [22] 等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸から下記の(a)〜(d)からなる群から選択される少なくとも一つの方法で微細炭素繊維及びその集合体を除去し、該紡績糸に包含される微細炭素繊維集合体の最大直径が該紡績糸の地糸の平均直径の3.0倍以下で且つ最大長さが10mm以下のものを得る、等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸の製造方法。
- (a) 紡績糸の送り速度以上の周速度で、紡績糸の進行方向と同じ方向に回転するローラに紡績糸を接触させる方法。
- (b) 紡績糸に空気流を吹き付ける方法。
- (c) 紡績糸を水洗する方法。

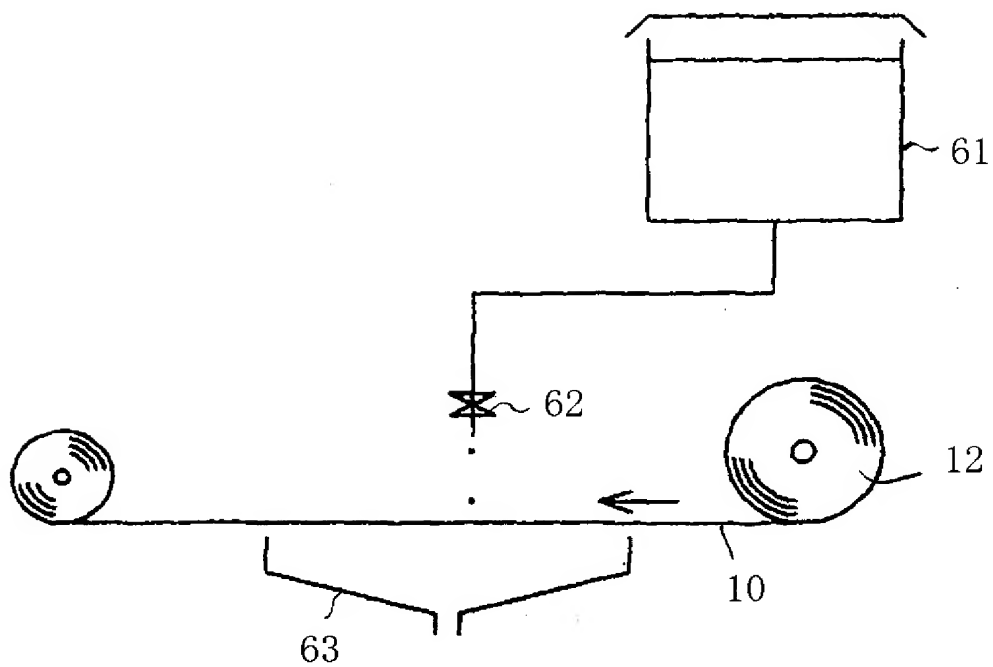
(d) 紡績糸に超音波をかけながら水洗する方法。

- [23] 得られる等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸が、該紡績糸に包含される最大直径が前記紡績糸の地糸の平均直径の1.5〜3.0倍で且つ最大長さが3〜10mmである微細炭素繊維集合体の存在率が3個／10m以下のものである、請求項22に記載の等方性ピッチ系炭素繊維紡績糸の製造方法。

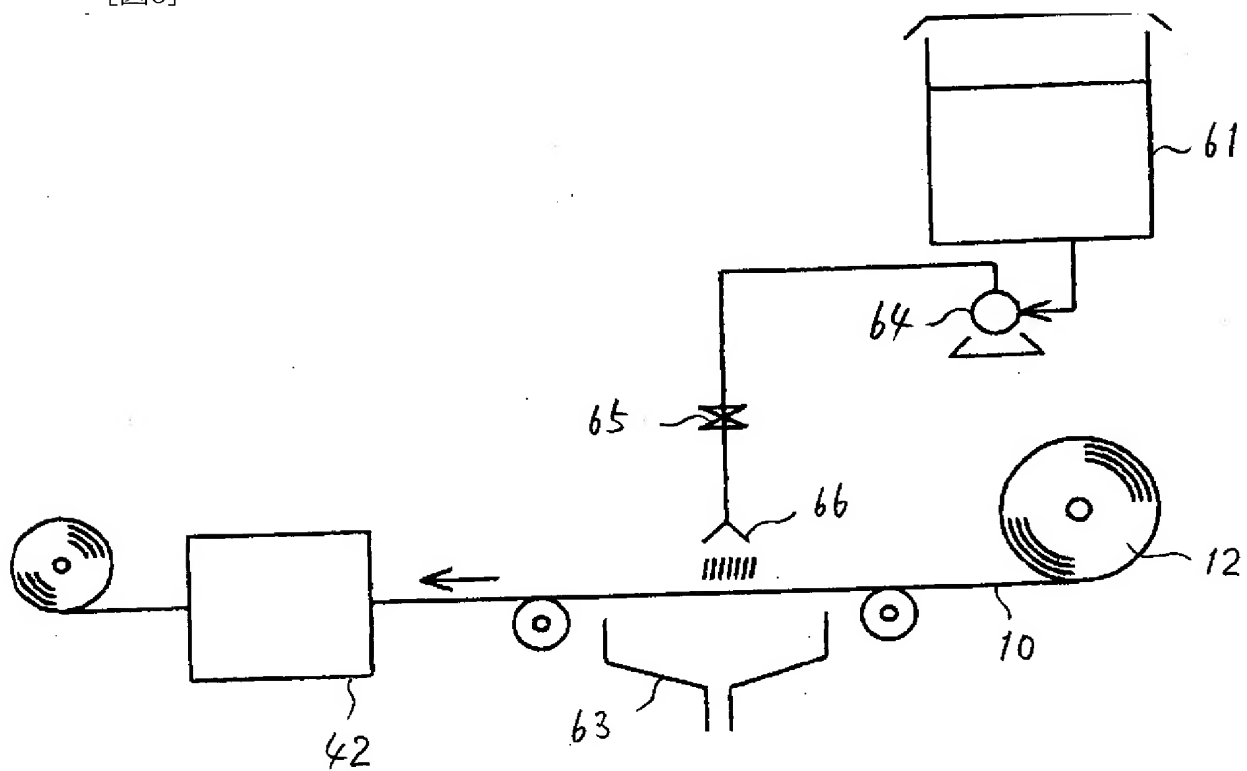
[図1]



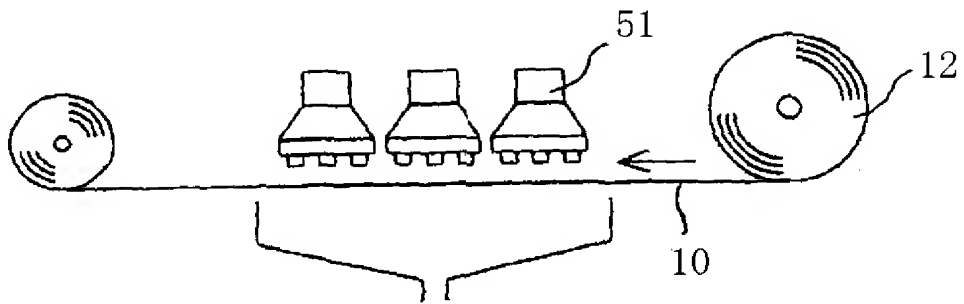
[図2]



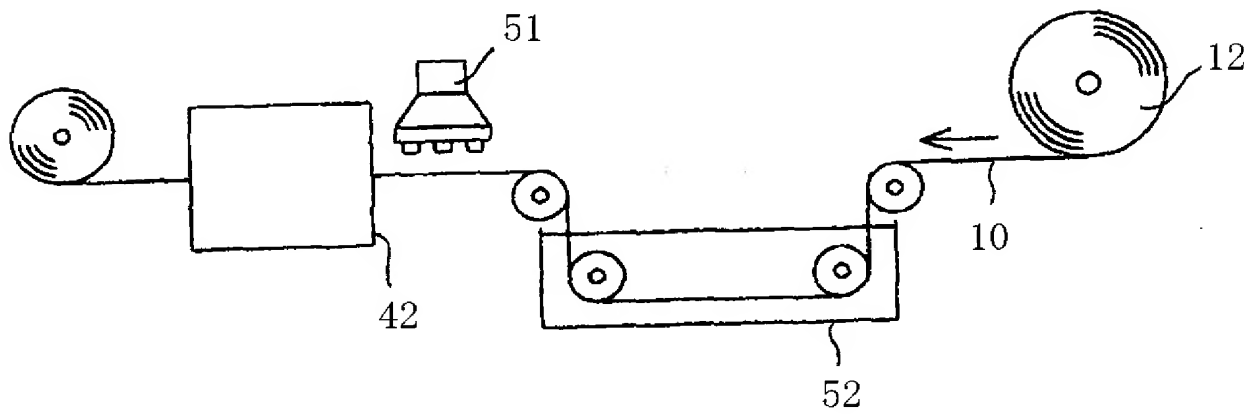
[図3]



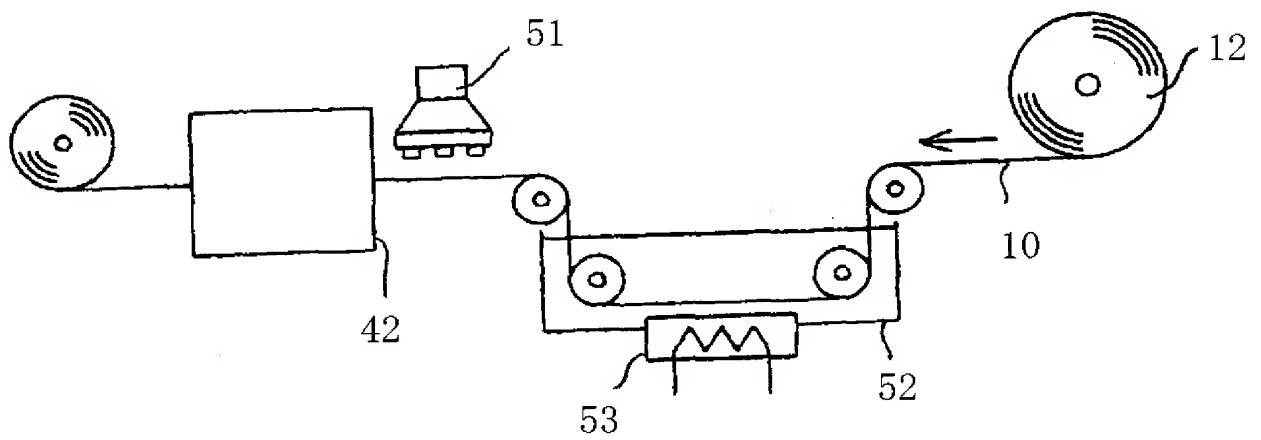
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005159

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ D03D15/12, D02G3/04, 3/38, D03D15/00, D06M11/05, 15/333

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ D03D15/12, D02G3/04, 3/38, D03D15/00, D06M11/05, 15/333

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 96/037646 A (SOCIETE EUROPEENNE DE PROPULSION), 28 November, 1996 (28.11.96), Claims 1, 8; description, page 9, lines 4 to 7 & JP 11-505890 A & US 6051313 A & EP 828874 A & CN 1189862 A & CA 2221929 A & RU 2154699 C & BR 9608812 A	1, 2, 4, 7, 8, 10, 14, 15, 17 3, 5, 6, 9, 11-13, 16, 18-23
A	JP 59-228068 A (Yutaro INOUE), 21 December, 1984 (21.12.84), All references (Family: none)	1-23



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 June, 2005 (24.06.05)

Date of mailing of the international search report

12 July, 2005 (12.07.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005159

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2-293436 A (Nippon Muki Co., Ltd.), 04 December, 1990 (04.12.90), All references (Family: none)	1-23
A	JP 2002-54039 A (Toho Tenakkusu Kabushiki Kaisha), 19 February, 2002 (19.02.02), All references (Family: none)	1-23
A	JP 2003-109616 A (Toho Tenakkusu Kabushiki Kaisha), 11 April, 2003 (11.04.03), All references (Family: none)	1-23

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ D03D15/12, D02G3/04, 3/38, D03D15/00, D06M11/05, 15/333

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ D03D15/12, D02G3/04, 3/38, D03D15/00, D06M11/05, 15/333

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 96/037646 A (SOCIETE EUROPEENNE DE PROPULSION) 1996. 11. 28, 請求の範囲第1, 8項, 明細書第9頁第4 -7行 & JP 11-505890 A & US 6051 313 A & EP 828874 A & CN 11898 62 A & CA 2221929 A & RU 21546 99 C & BR 9608812 A	1, 2, 4, 7, 8, 10, 14, 15, 17
A		3, 5, 6, 9, 11-13, 16, 18-23

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24. 06. 2005

国際調査報告の発送日

12. 7. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

菊地 則義

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

4 S

9047

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 59-228068 A (井上勇太郎) 1984. 12. 21, 全文献, ファミリーなし	1-23
A	J P 2-293436 A (日本無機株式会社) 1990. 12. 04, 全文献, ファミリーなし	1-23
A	J P 2002-54039 A (東邦テナックス株式会社) 2002. 02. 19, 全文献, ファミリーなし	1-23
A	J P 2003-109616 A (東邦テナックス株式会社) 2003. 04. 11, 全文献, ファミリーなし	1-23